

**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI**

**Programa de Pós – Graduação em Química**

**Larissa de Almeida Alves**

***CARBON DOTS* COMO FOTOSSENSIBILIZADORES EM REAÇÕES DE  
POLIMERIZAÇÃO**

**Diamantina**

**2016**

**Larissa de Almeida Alves**

***CARBON DOTS* COMO FOTOSSENSIBILIZADORES EM REAÇÕES DE  
POLIMERIZAÇÃO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. João Paulo de Mesquita  
Co-orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Dalva Ester da Costa Ferreira

**Diamantina**

**2016**

Ficha Catalográfica – Serviço de Bibliotecas/UFVJM  
Bibliotecário Anderson César de Oliveira Silva, CRB6 – 2618.

A474c      Alves, Larissa de Almeida  
              Carbon Dots como fotossensibilizadores em reações de polimerização  
              / Larissa de Almeida Alves. – Diamantina, 2016.  
              99 p. : il.

              Orientador: João Paulo de Mesquita  
              Coorientador: Dalva Ester da Costa Ferreira

              Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química) -  
              Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

              1. Carbon Dots. 2. Fotopolimerização. 3. Fotoiniciador.  
              4. Fotossensibilizador. 5. Acrilamida. I. Título. II. Universidade  
              Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

**CDD 547**

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**Larissa de Almeida Alves**

***CARBON DOTS* COMO FOTOSSENSIBILIZADORES EM REAÇÕES DE  
POLIMERIZAÇÃO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. João Paulo de Mesquita

Co-orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Dalva Ester da Costa Ferreira

Data de aprovação 12/08/2016.

---

Prof. Dr. Cláudio Luis Donnici  
Departamento de Química - UFMG

---

Prof, Dr. João Paulo de Mesquita  
Departamento de Química- UFVJM

---

Profa. Dr(a). Dalva Ester da Costa Ferreira  
Departamento de Química - UFVJM

---

Prof. Dr. Henrique A. de J. L. Mourão  
Instituto da Ciência e Tecnologia - UFVJM

**Diamantina**

**2016**

Aos meus anjos Vó Tina (*In memoriam*) e ao meu  
pai (*In memoriam*)

## **AGRADECIMENTOS**

Inicio agradecendo a DEUS, por me mostrar o caminho nas horas incertas e me dar força para nunca desistir. E que colocou pessoas tão especiais ao meu lado, sem as quais certamente não teria dado conta!

Ao Davi, por ter segundo ele a irmã mais inteligente do mundo. A você todo meu amor.

A minha mãe, Nilma, meu infinito agradecimento. Que acreditou na minha capacidade, sempre me achando a melhor de todas. E mesmo não sendo, isso só me fortaleceu e me fez tentar, não ser a melhor, mais a fazer o melhor de mim.

Aos meus familiares por todas as vibrações e preces.

Ao meu orientador João Paulo, pelos ensinamentos, apoio, dedicação, competência e referência profissional.

Ao Prof. Juan Roa pela colaboração e incentivo durante todo o trabalho.

A Dalva, que destinou parte do seu tempo, para ajudar na pesquisa e contribuir para minha formação.

Aos colaboradores da UFMG: Prof. Rochel M. Lago, Prof. Luiz Carlos, Prof. Fabiano Pereira e os integrantes do grupo de pesquisa GRUTAM pela disponibilidade e auxílio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas integrantes do Grupo de Pesquisa de Tecnologias em Materiais Híbridos, Porosos e Poliméricos, que fizeram parte dessa caminhada, em especial a André e Arthur por serem as melhores companhias que se pode existir, com vocês meus dias de trabalho foram mais felizes. Obrigada pela força e pelo apoio. A Flavinha e Edmilson pelo apoio que vai além do técnico, pelo apoio amigo. A LarYssa por aguentar minhas crises existenciais. Obrigada pela amizade. Aos meus amigos da Universidade, Monjolos e Diamantina que sempre me incentivaram e apoiaram nessa jornada.

A todos meu MUITO OBRIGADA!

## RESUMO

*Carbon Dots* (CDs) solúveis em água preparados a partir da desidratação ácida da celulose foram utilizados como fotossensibilizadores na polimerização da acrilamida na presença do co-iniciador trietanolamina. Os materiais preparados foram caracterizados por diferentes técnicas, incluindo MET, IVFT, espectroscopia UV-Vis e fotoluminescência, voltametria cíclica, TG-MS, titulação potenciométrica, entre outras. Os *Carbon Dots* preparados apresentaram tamanho de partículas de aproximadamente  $2,7 \pm 0,5\text{nm}$ , com uma superfície altamente funcionalizada com grupos funcionais oxigenados (carboxílicos, fenólicos, pironas, etc.) dos quais 65% são carboxílicos. Uma vez que estes grupos apresentam pKa ao redor de 4, potenciais zeta negativos foram observados em pHs ácidos maiores que 4. Por outro lado, as caracterizações das suas propriedades ópticas mostraram que os *Carbon Dots* apresentam uma absorvidade molar ( $\epsilon$ ) de  $20,1 \text{ Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$  em  $\lambda = 254\text{nm}$  e  $7,6 \text{ Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$  em  $\lambda = 360$  com fotoluminescência dependente do comprimento de onda de excitação e rendimento quântico de 0,6%. Devido às suas propriedades, os *Carbon Dots* foram usados como fotossensibilizadores na polimerização da acrilamida. A cinética da reação de polimerização foi realizada em pHs 3, 6, 8 e 10, sendo que em pH 8 foi verificada uma maior taxa de conversão. Neste pH as nanoestruturas possuem um pequeno excesso de carga negativa e a estrutura da trietanolamina está predominantemente desprotonada ( $\text{pKa} = 7,86$ ) o que facilita a interação das duas espécies promovendo a formação de radicais iniciadores da reação. O material fotopolimerizado foi caracterizado e os resultados obtidos são típicos de poliacrilamida. Em adição, o material polimérico obtido foi solúvel em água sugerindo que o polímero seja linear (não apresenta reticulações) com uma massa molar viscosimétrica de até  $3,1 \times 10^6 \text{ Da}$ . A partir dos resultados experimentais obtidos e cálculos teóricos da estrutura de ambos, fotossensibilizador e co-iniciador, foi sugerido que devido à capacidade dos *Carbon Dots* em receber elétrons em sua estrutura de bandas, sua alta absorvidade molar e fotoestabilidade, as nanoestruturas quando excitadas foram capazes de gerar radicais amino, responsáveis pela iniciação da polimerização, devido ao acoplamento entre seus orbitais de fronteira com os orbitais HOMO-LUMO da trietanolamina. Por fim, os resultados apresentados demonstram uma nova e promissora aplicação para estas nanopartículas, com um grande potencial para o desenvolvimento futuro das tecnologias relacionadas à fotopolimerização.

**Palavras chave:** *Carbon Dots*, Fotopolimerização, Fotoiniciador, Fotossensibilizador, Acrilamida.

## ABSTRACT

Water soluble Carbon Dots (CDs) prepared from the acid dehydration of cellulose were used as photosensitizers in the polymerization of the acrylamide in the presence of co-initiator triethanolamine. The prepared materials were characterized by different techniques, including TEM, FTIR, UV-Vis spectroscopy and photoluminescence, cyclic voltammetry, TG-MS, potentiometric titration, among others. The Carbon Dots prepared showed the particle size of approximately  $2.7 \pm 0.5\text{nm}$  and a highly functionalized surface with oxygenated functional groups (carboxylic, phenolic, pyrones, etc.) 65% of them carboxylic. Since these groups have pKa around 4, negative zeta potentials were observed uawes of pH hifher than 4. Furthermore, the characterization of their optical properties showed that Carbon Dots exhibit a molar absorptivity ( $\epsilon$ ) de  $20.1\text{ Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$  in  $\lambda= 254\text{nm}$  e  $7.6\text{ Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$  in  $\lambda= 360$  with photoluminescence dependent of the excitation wavelength and quantum efficiency of 0.6%. Because their properties, the carbon dots were used as photosensitizers in the polymerization of the acrylamide. The kinetics of the polymerization reaction was carried out at pH 3,6,8 and 10, whereas at pH 8 was observed a higher conversion rate. At this pH the nanostructures have a small excess of negative charge and the structure of triethanolamine are predominantly deprotonated ( pKa = 7.86) that facilitates the interaction of the two species promoting the formation of radical reaction initiators. The polymeric material was characterized and the obtained results are typical of polyacrylamide. In addition, the polymerized material was water soluble and suggests that the polymer is linear (no presents crosslinks) and has a molecular weight of approximately  $3.1 \times 10^6$  Da. The experimental results and theoretical calculations of the band structure of both, photosensitizer and co-initiator, suggest that due to the ability of *Carbon Dots* to receive electrons in its band structure, their high molar absorptivity and photostability, these nanostructures when excited were able to generate amine radicals, responsible for initiating polymerization, due to the coupling between their frontier orbitals with the HOMO-LUMO of triethanolamine. Finally, the results show a promising new application for carbon nanostructures in all areas related to photopolymerization.

**Keywords:** Carbon Dots, photopolymerization, photoinitiator, photosensitizer, acrylamide.